

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-003618
(43)Date of publication of application : 07.01.2000

(51)Int.CI. H01B 1/08
C01G 19/00
H05K 9/00

(21)Application number : 10-164814 (71)Applicant : DOWA MINING CO LTD
(22)Date of filing : 12.06.1998 (72)Inventor : SUZUKI KAZUNARI
TSUKAGUCHI NOBUYOSHI
NAGATA CHOJU

(54) TIN-DOPED OXIDE INDIUM POWDER AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide transparent conductive powder exhibiting higher conductivity in a high transparency region, and to provide a manufacturing method thereof not needing firing in a strong reducing atmosphere as in the past.

SOLUTION: This tin-doped oxide indium powder comprises powder having an Sn content of 0.1 to 30 wt.% in terms of SnO₂, a specific surface area of 15 m²/g or more, and grain sizes ranging from 10 to 30 nm, and exhibits specified color tone, crystallinity, volume solid resistivity, and zeta-potential. In this method, a bivalent soluble tin compound, in particular, is used for a starting tin material for doping, an ammonium carbonate is added to, and mixed with a mixed acidic liquid of the tin compound and an indium compound, thereby obtaining a coprecipitation hydroxide, which is fired in a nitrogen atmosphere while humidity is adjusted, and the fired material is pulverized to obtain powder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-3618

(P2000-3618A)

(43) 公開日 平成12年1月7日 (2000.1.7)

(51) Int.Cl.⁷

H 01 B 1/08

C 01 G 19/00

H 05 K 9/00

識別記号

F I

H 01 B 1/08

C 01 G 19/00

H 05 K 9/00

armacode (参考)

5 E 3 2 1

A 5 G 3 0 1

W

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平10-164814

(22) 出願日

平成10年6月12日 (1998.6.12)

(71) 出願人 000224798

同和鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

(72) 発明者 鈴木 一成

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
和鉱業株式会社内

(72) 発明者 塚口 信芳

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
和鉱業株式会社内

(74) 代理人 100075214

弁理士 丸岡 政彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スズドープ酸化インジウム粉とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い透明域において、より高い導電性を示す透明導電性粉末を提供する。また、従来における強い還元性雰囲気での焼成処理を不要とする好適な製造方法を提供する。

【解決手段】 Sn含有量がSnO₂換算で0.1~3.0重量%で、1.5m²/g以上の比表面積を有し且つ1.0~3.0nmの粒径範囲内の粉体からなり、特定された色調、結晶性、体積固有抵抗率およびゼータ電位を示すスズドープ酸化インジウム粉体とする。また、ドープ用出発スズ原料として特に2価の可溶性スズ化合物を用い、これとインジウム化合物との混合酸性液にアンモニアム炭酸塩を添加・混合し、共沈水酸化物を得、窒素雰囲気にて湿度調整しながら焼成処理を行い、焼成物を粉碎することにより粉体を得る方法とする。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Sn 含有量が SnO_2 換算で 0.1 ~ 3.0 重量% で、色調が x y 色度図上で 0.280 ~ 0.370 の x 値および 0.316 ~ 0.400 の y 値であることを特徴とするスズドープ酸化インジウム粉。

【請求項2】 Sn 含有量が SnO_2 換算で 0.1 ~ 3.0 重量% で 0.01 mol KCl 水溶液中で測定したゼータ電位が +5 mV 以上であることを特徴とするスズドープ酸化インジウム粉。

【請求項3】 比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、粒径が 1.0 ~ 3.0 nm で、X線回折図上で $2\theta = 30.5^\circ$ 付近のメインピーク半価幅が $0.2^\circ \sim 0.7^\circ$ で、 $200 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力で成形した圧粉体の状態において体積固有抵抗率が $3 \times 10^1 \Omega \text{ cm}$ 以下であることを特徴とするスズドープ酸化インジウム粉。

【請求項4】 インジウムと 2 倍のスズを溶解した酸性溶液にアンモニウム炭酸塩を添加してインジウムとスズの共沈水酸化物を生成させた後乾燥させ、該共沈水酸化物を水分を含む不活性ガス雰囲気で 500 ~ 800 ℃ で焼成することを特徴とするスズドープ酸化インジウム粉の製造方法。

【請求項5】 前記水分を含む不活性ガス雰囲気の供給が $1.0 \text{ ml}/\text{min} \cdot \text{g}$ (乾燥共沈水酸化物 1 g 当たりの毎分供給量) 以上の流量であることを特徴とする請求項4に記載のスズドープ酸化インジウム粉の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は高い透明性と共に優れた導電性を有し電気接点あるいは回路用等として、また電磁波に対する反射性が高く電磁波シールド用としても用いられる透明導電性粉体とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、このような高透明性と共に高導電性を有する透明導電性材料として、三酸化インジウム (In_2O_3) に二酸化スズ (SnO_2) を不純物として添加したスズドープ酸化インジウムが知られている。このスズドープ酸化インジウムは、可視光に対して透明であると共に、酸素欠損型の導電性を示す半導体であり、同時に添加された二酸化スズ (SnO_2) による Sn^{4+} が自由電子の供給源即ちドナーとなり、伝導帯下端近傍のドナーレベルに蓄積され、高い導電性を付与するものである。

【0003】 また、このようなスズドープ酸化インジウムを膜体として得る手段としては、スパッタリングや真空蒸着法あるいは四塩化スズ (SnCl_4) を添加した三塩化インジウム (InCl_3) の溶液を用いて気相反応を行わせるスプレー法等が知られているが、粉体を得る具体的な手段としては、アンモニウム炭酸塩の溶液に、三塩化インジウム (InCl_3) と四塩化スズ (SnCl_4) の混合溶液を滴下し、インジウムとスズの共沈水酸化物を生成させ、この共沈水酸化物をデカンテーション又は遠心分離法によって水洗して乾燥し、さらに、この乾燥物を水素雰囲気または真空雰囲気内で加熱還元した後、粉碎する還元焼成方法が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来、シールド効果を高めるために低抵抗化の処理を施したもののは、焼成温度を高くするなどの対策をとるため焼結が進み凝集が激しく分散不良を起こす。これらは塗料中で沈積してしまうなどの問題があった。また、透光性に優れた青色から緑色の塗膜が分散良く得られるものではなかった。以上のように、導電性と分散性のいずれにおいても良好な粉体は得られていなかった。このような従来の問題点に鑑み、本発明は、より高い導電性と良好な分散性を示す透明導電性粉体の提供、および、そのための好適な製造方法の提供を目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、かかる課題を解決するため鋭意研究したところ、低抵抗を得る手段として、インジウムに添加するドーピング剤にスズ原料の従来の 4 倍の化合物に代えて 2 倍の化合物を用いることにより、還元雰囲気を容易に得ることができ、 O_2 欠損が増え、低抵抗を実現できることを見いだした。

【0006】 すなわち、本発明は、第1に、 Sn 含有量が SnO_2 換算で 0.1 ~ 3.0 重量% で、色調が x y 色度図上で 0.280 ~ 0.370 の x 値および 0.316 ~ 0.400 の y 値であることを特徴とするスズドープ酸化インジウム粉；第2に、 Sn 含有量が SnO_2 換算で 0.1 ~ 3.0 重量% で 0.01 mol KCl 水溶液中で測定したゼータ電位が +5 mV 以上であることを特徴とするスズドープ酸化インジウム粉；第3に、比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、粒径が 1.0 ~ 3.0 nm で、X線回折図上で $2\theta = 30.5^\circ$ 付近のメインピーク半価幅が $0.2^\circ \sim 0.7^\circ$ で、 $200 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力で成形した圧粉体の状態において体積固有抵抗率が $3 \times 10^1 \Omega \text{ cm}$ 以下であることを特徴とするスズドープ酸化インジウム粉；第4に、インジウムと 2 倍のスズを溶解した酸性溶液にアンモニウム炭酸塩を添加してインジウムとスズの共沈水酸化物を生成させた後乾燥させ、該共沈水酸化物を水分を含む不活性ガス雰囲気で 500 ~ 800 ℃ で焼成することを特徴とするスズドープ酸化インジウム粉の製造方法；第5に、前記水分を含む不活性ガス雰囲気の供給が $1.0 \text{ ml}/\text{min} \cdot \text{g}$ (乾燥共沈水酸化物 1 g 当たりの毎分供給量) 以上の流量であることを特徴とする前記第4に記載のスズドープ酸化インジウム粉の製造方法を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明においては、出発物質として、可溶性インジウム化合物と 2 倍の可溶性スズ化合物

(3)

3

を使用する。可溶性インジウム化合物としては、例えば $InCl_3$ を用いる。この $InCl_3$ は、インジウムメタルを塩酸酸性溶液中で加熱溶解することにより容易に得られる。可溶性スズ化合物としては、例えば $SnCl_2$ を用いる。 $SnCl_2$ はスズメタルを塩酸に溶かして得られ、この溶解液を濃縮すると安定な二水塩が得られる。2価のスズ化合物（例えば、 $SnCl_2$ ）を用いることにより、焼成工程において十分な還元雰囲気が得られ、焼成物の結晶格子内に十分な酸素欠損を形成することができる。

【0008】前記 $InCl_3$ 水溶液と $SnCl_2$ 水溶液を、高い導電性の粉を得るために焼成後のスズドープ酸化インジウム粉中の Sn 含有量が SnO_2 換算で 0.1～30 重量%となる割合で混合し、この混合液に、炭酸アンモニウム塩溶液、例えば重炭酸アンモニウム (NH_4HCO_3) とアンモニア水との混合アルカリ性溶液を添加し、攪拌して反応させることにより、 $In(OH)_3$ と $Sn(OH)_2$ の共沈生成物が得られる。ここでスズドープ酸化インジウム粉の Sn 含有量を SnO_2 換算で 0.1～30 重量%とするのは、この範囲では自由電子密度が高く高導電性の粉が得られるからであり、この範囲を外れると良好な導電性の粉が得られないからである。高い分散性を得る手段としては、上記の反応工程において酸性の $InCl_3$ と $SnCl_2$ の混合水溶液中にアルカリ溶液を添加し、中性領域にて一気に核生成させて粒子の均一化を図り分散させるとともに粗粒子の発生を抑制する。こうすることによって透光性の高い粉体を得ることができる。

【0009】得られた共沈生成物を温水によるデカンテーションで数回繰り返し洗浄した後脱水させ、さらに 150℃で長時間乾燥させる。次いで、得られた乾燥粒材を雰囲気炉内に保持し、水分を含む不活性ガスを通しながら、500℃～800℃の高温度に数時間程度保持することにより焼成処理を行う。不活性ガスとしては窒素、アルゴン、炭酸ガス等が使用可能であるが、特性および費用の面から窒素、アルゴンが好ましく、特に窒素が好ましい。水分含有量は、良好な色調と分散性が得られるように不活性ガス中に添加する。水分の含有量としては例えば室温での飽和水蒸気圧程度であればよい。焼成温度は 500℃～800℃の範囲内が望ましい。焼成温度が 500℃未満では焼成が不十分で、得られる粉体の抵抗が高くなり、800℃を超えると焼結と凝集が進み、得られる粉体の分散性が不良となる。

【0010】また、焼成工程において、通気ガスの流量を 1.0 $m l / m i n \cdot g$ （乾燥共沈水酸化物 1 g 当たりの毎分供給量）以上にすることによって雰囲気の均一化が図られ、部分的な焼結を抑制でき、分散性の良好な青色から緑色を呈する粉末を得ることができる。通気ガスの流量が 1.0 $m l / m i n \cdot g$ 未満だと焼成炉内に雰囲気のばらつきを生じ、特性ムラとなり、好ましくない。

4

い。

【0011】粉体の色調は、x y 色度図上で 0.280～0.370 の x 値および 0.316～0.400 の y 値を示すものとする。この色調のものは青～黄緑で可視光の中で人の目の感度の最も高い 500 nm 付近での光吸収がほとんどなく透光性が良好であるからであり、x 値、y 値少なくとも一方がこの範囲を外れると十分な透光性は得られない。粉体の分散性の指標として水中でのゼータ電位を測定し、溶媒（水）中での安定性を評価した。粉体のゼータ電位が正の値を示すとき、好ましくは +5 mV 以上のとき、より好ましくは +15 mV 以上のとき塗料中の粉体は良好な分散性を示し、ゼータ電位が 0 以下では十分な分散性は得られない。

【0012】さらに十分な透光性を得るために比表面積は好ましくは $15 m^2/g$ 以上、より好ましくは $30 m^2/g$ 以上とし、粒径（TEM 写真による一次粒径）は 10～30 nm の範囲内が好ましい。比表面積が $15 m^2/g$ 未満では微粒化が十分ではなく、十分な透光性が得られない。また粒径が 10～30 nm の範囲を外れると十分な透光性が得られない。またさらに高い導電性を得るためにには粉体の結晶性は、X 線回折図上 $2\theta = 30.5^\circ$ 付近でのメインピークの半価幅（以下 XRD 半価幅という）が、好ましくは $0.2^\circ \sim 0.7^\circ$ 、より好ましくは $0.3^\circ \sim 0.5^\circ$ の範囲内とするとよい。 0.2° 未満では焼結が進み粗粒化が生じ透光性を阻害し、 0.7° を越える場合は焼成不足で充分な結晶性が得られず導電性が不良となる。高いシールド効果を得るために、 $200 k g/cm^2$ の圧力で成形した圧粉体の状態において体積固有抵抗率が $3 \times 10^1 \Omega cm$ 以下が好ましく、さらに 3×10^0 以下がより好ましい。

【0013】

【実施例】【実施例 1】インジウムメタルを HCl 酸性液により加熱溶解して $InCl_3$ 溶液を得、この $InCl_3$ 溶液に、 $SnCl_2$ 溶液を所定割合で添加し、pH 1～2 の混合溶液を作った。この混合溶液に重炭酸アンモニウム溶液を添加して攪拌し反応させた。反応終了時の pH は 6～7 である。得られた共沈生成物を、600℃以上の温水による 5 回のデカンテーションで繰り返し洗浄し、濾過・脱水した後 150℃で 20 時間乾燥した。さらに、該乾燥サンプル 400 g を管状雰囲気炉に仕込み、 N_2 ガスを $1.0 m l/min \cdot g$ （乾燥共沈水酸化物 1 g 当たりの毎分供給量）の流量で通気しながら 550℃で 3 時間焼成した。通気中には、300℃での飽和水分を維持させるよう湿度調節を行った。得られた焼成物を卓上ミルで粉碎した。

【0014】 Sn 含有量の測定は ICP 分析によって行った。一次粒径は透過型電子顕微鏡（TEM）によって測定した。比表面積は BET 1 点法によって測定した。色調はダブルビーム交照測光法（色差計）によって測定した。X 線回折は Cu K α 、50 kV の条件下でシ

(4)

5

ンチレーションカウンタを用いて行った。圧粉体の固有抵抗率は、 200 kg/cm^2 の圧力で成形した圧粉体について四探針法で抵抗測定を行って求めた。ゼータ電位は、粉体を 0.01 mol のKC1水溶液中に超音波（5分間照射）で分散させ、レーザ回転ブリズム方式のゼータ電位計を使用して 100 V の印加電圧で測定した。

【0015】以上の場合で得られた粉体のSn含有量は SnO_2 換算で 5.3 重量%であり、粒径は 10 nm 、比表面積は $56.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。このスズドープ酸化インジウム粉体は青緑色の色調を有し、xy色度図でのx値とy値はそれぞれ 0.323 および 0.353 であった。また、該粉体のXRD半価幅は 0.58° 、圧粉体の体積固有抵抗率は $0.1 \Omega \text{ cm}$ 、ゼータ電位は $+25 \text{ mV}$ であった。

【0016】〔実施例2〕焼成温度を 550°C に代えて 650°C とした以外は実施例1と同様の処理を行った。得られたスズドープ酸化インジウム粉体のSn含有量は SnO_2 換算で 5.3 重量%であり、粒径は 15 nm 、比表面積は $43.1 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。該粉体は青色の色調を有し、xy色度図でのx値とy値はそれぞれ 0.301 および 0.317 であった。また、該粉体のXRD半価幅は 0.45° 、圧粉体の体積固有抵抗率は $0.03 \Omega \text{ cm}$ 、ゼータ電位は $+23 \text{ mV}$ であった。

【0017】〔比較例〕インジウムメタルをHC1酸性液により加熱溶解して InCl_3 溶液を得、この InCl_3 溶液に、 SnCl_2 溶液を所定割合で添加し、 $\text{pH} 1$

6

～2の混合溶液を作った。重炭酸アンモニウム溶液に前記の混合溶液を添加して攪拌し反応させた。反応終了時のpHは7である。得られた共沈生成物について、 60°C 以上の温水で5回デカンテーションを繰り返して洗浄し、濾過・脱水した後 150°C で20時間乾燥を行った。さらに、該乾燥サンプル 400 g を管状雰囲気炉に仕込み、 N_2 ガスを $0.5 \text{ m}^3/\text{min} \cdot \text{g}$ の流量で通気しながら 550°C で3時間焼成した。通気ガス中には水分を添加しなかった。得られた焼成物を卓上ミルで粉碎した。得られた粉体のSn含有量は SnO_2 換算で 5.3 重量%であり、粒径 10 nm 、比表面積は $58.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。このスズドープ酸化インジウム粉体は黄緑色の色調を有し、xy色度図でのx値とy値はそれぞれ 0.380 および 0.383 であった。また、該粉体のXRD半価幅は 0.68° 、圧粉体の体積固有抵抗率は $3.0 \Omega \text{ cm}$ 、ゼータ電位は -3.2 mV であった。

【0018】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明により、高い透明域において、高い導電性と高い分散性を示す透明導電性粉体が得られる。また、前記の透明導電性粉体を製造し得ると共に、強い還元雰囲気における焼成処理を必要とすることなく、従って高価な設備やその設備による高いランニングコストを必要とせず、経済的で且つ安全性の高い透明導電性粉体の製造方法を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 永田 長寿
東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
和鉱業株式会社内

Fターム(参考) 5E321 BB53 GG01 GG05 GH01
5G301 CA02 CA15 CA23 CD03 CD04
CE02